

POLYVINYL ALCOHOL LAMINATE AND PREPARATION THEREOF

Patent number: JP3043246
Publication date: 1991-02-25
Inventor: HAYASHI HIDEO; others: 02
Applicant: KURARAY CO LTD
Classification:
- international: B32B27/30
- european:
Application number: JP19890181384 19890712
Priority number(s):

Report a data error here

Abstract of JP3043246

PURPOSE: To obtain an agricultural cover material excellent in dimensional stability and tear strength without damaging transparency, heat insulating property, moisture permeability, durability, antistatic property and environmental safety by integrating a polyvinyl alcohol resin layer and a polyolefinic resin layer through an unsaturated carboxylic acid grafted modified polyolefinic resin layer.

CONSTITUTION: A polyvinyl alcohol laminate is formed by integrating a polyvinyl alcohol resin layer and a polyolefinic resin layer through an unsaturated carboxylic acid grafted modified polyolefinic resin layer. This laminate is obtained by integrating the unsaturated carboxylic acid grafted polyolefinic resin layer with the single surface of the polyolefinic resin layer and superposing the polyvinyl alcohol resin layer thereon to integrate all of the layers under heating and pressure. The polyvinyl alcohol resin layer desirably has such a shrinkage characteristic that a dimensional shrinkage factor at the time of drying is 0-3% with respect to that at the time of wetting and the dimensional shrinkage factor at the time of wetting is 1.5-0.5% with respect to that at the time of stretching and, therefore, the layer is pref. composed of a biaxially stretched film.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平3-43246

⑬ Int. Cl.⁵

B 32 B 27/30

識別記号

1 0 2

庁内整理番号

8115-4F

⑭ 公開 平成3年(1991)2月25日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ポリビニルアルコール系積層体及びその製造方法

⑯ 特 願 平1-181384

⑰ 出 願 平1(1989)7月12日

⑱ 発 明 者 林 英 男 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者 浜 田 敏 裕 岡山県岡山市海岸通1丁目2番1号 株式会社クラレ内
⑱ 発 明 者 浅 岡 真 一 大阪府大阪市北区梅田1丁目12番39号 株式会社クラレ内
⑲ 出 願 人 株 式 会 社 ク ラ レ 岡山県倉敷市酒津1621番地
⑳ 代 理 人 弁 理 士 本 多 堅

明 細 書

1. 発明の名称

ポリビニルアルコール系積層体及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) ポリビニルアルコール系樹脂層とポリオレフィン系樹脂層が、不飽和カルボン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂層を介して一体化されていることを特徴とする、ポリビニルアルコール系積層体。

(2) ポリオレフィン系樹脂層の少なくとも片面に、不飽和カルボン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂層を一体化し、しかる後に該積層体の不飽和カルボン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂層上にポリビニルアルコール系樹脂層を重ねて加熱加圧一体化することを特徴とする、ポリビニルアルコール系積層体の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は主として施設園芸用ハウス等に被覆材として利用されるポリビニルアルコール系積層体

で、寸法安定性及び引き裂き強度に優れたポリビニルアルコール系積層体に関するものである。

〔従来の技術〕

施設園芸用ハウス等に利用される農業用被覆材に要求される重要な性能としては、透明性・保湿度・透湿性が、農作物の生育状態を左右する項目として挙げられる。また、農作物の生育状態を直接左右する要因ではないが重要な項目として、耐久性・帯電性・環境安全性等が挙げられる。ポリビニルアルコールフィルム(厚さ50 μ)は透光率が90%、赤外線透過率が18.6%、透湿度(40℃, 90%RH)が1800 $g/m^2 \cdot 24$ 時、強度保持率(暴露一年)が60%、帯電性が0C/cmであり、また焼却に際して何等有害物質を発生しないという特徴を有している。

このようにポリビニルアルコールは、農業用被覆材として要求される性能項目を十分に満たすが、寸法安定性が悪く、これが従来農業用被覆材として使用されなかつた主な理由である。

寸法変化の度合としては、湿潤時では14~23

多膨張し、逆に乾燥時では5～10多収縮する。このため施設園芸用ハウス等に展張する際に、収縮による応力や、膨張により生じた弛みにたまつた雨水等の重みによりハウスを構成するパイプを損傷したりすることがある。

この欠点を改良するための手段の一つとして、熱処理による結晶化と延伸による分子の高配向化の組合せが挙げられる。

熱処理温度としてはガラス転移点から熱分解温度まで(70℃～240℃)の温度が用いられ、また延伸には一軸延伸、同時二軸延伸、一軸固定一軸延伸、逐次二軸延伸があり、特に二軸延伸と熱処理を組合せることにより湿潤時と乾燥時における収縮率の差を2～8多と小さくすることが可能である。

しかしこの方法を用いた場合には、分子が高配向するに従つて高強度低伸度となるものの、引き裂き強度が著しく低下するという弊害が生じる。引き裂き強度が低下すると、展張する際に取り付け箇所やパイプとの接触箇所等に僅かなキズが生じ

覆材が厚いものとなり、柔軟性が著しく低下し作業取扱い性が極めて悪くなる。またポリビニルアルコールの透湿性を生かすためにメッシュ状構造物等の空隙を有する疎水性樹脂シートを接着する場合、充分な接着強度を得るには塗布量が乾燥基準で3 g/㎡以上が必要であるが、どうしても空隙から接着剤の漏れが生じ、ポリビニルアルコール面が汚れる、あるいは巻取り時にブロッキングする等の弊害がある。さらにこの方法の最大の欠点は、接着剤が液体タイプであるために、塗布の際にポリビニルアルコールフィルムに寸法変化が起こり、接着時にシワが生じることである。これによつて工程通過性が極めて悪くなること、及び農業用被覆材に求められる重要な要因である透明性が著しく低下することの弊害が生じる。

このように、ポリビニルアルコールフィルムは素材的には農業用途に有利な特徴を有しながらも、農業用被覆材として現在まで使用されていなかった。

本発明はポリビニルアルコールの特徴である透

透場合、その箇所から風雨等によつて際限無く破れが広がり、短期間のうちに使用不能状態に陥ることとなり、実用に供することができない。

これを補う手段として、接着剤を用いてポリビニルアルコールフィルムを疎水性樹脂シートと貼り合わせ、構造的に引き裂き強度を高める方法が提案されている。

疎水性樹脂シートとして具体的には、ポリエチレン・ポリプロピレン・ポリアミド・ポリエステル・ポリ塩化ビニル・ポリ塩化ビニリデン・ポリスチレン等からなるフィルム・不織布・紙等が用いられる。接着剤としては、ポリビニルアルコール水溶液・レゾール等のフェノール樹脂系接着剤・エポキシ樹脂系接着剤・ポリウレタン系接着剤等が提案されている。

〔発明が解決しようとする課題〕

しかしながらこの方法では、接着剤の塗布量のコントロールが困難なために、疎水性樹脂シートの厚さが少なくとも50μ以上であることが必要であるが、接着剤層の厚みを加えると得られる被

明性・保湿度・透湿性・耐久性・非帯電性・環境安全性を損うことなく、寸法安定性及び引き裂き強度に優れた農業用被覆材を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段〕

本発明の目的は、ポリビニルアルコール系樹脂層とポリオレフィン系樹脂層が、不飽和カルボン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂層を介して一体化されていることを特徴とする、ポリビニルアルコール系積層体によつて達成される。またこのような積層体は、ポリオレフィン系樹脂層の少なくとも片面に、不飽和カルボン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂層を一体化し、しかる後に該積層体の不飽和カルボン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂層上にポリビニルアルコール系樹脂層を重ねて加熱加圧一体化することによつて得られる。

本発明において上記のポリビニルアルコール系樹脂層が、湿潤時の寸法に対しての乾燥時の寸法の収縮率が0～3多であり、かつ展張時の寸法に

対しての湿潤時の寸法の収縮率が1.5~0.5%であることが望ましいことから、ポリビニルアルコール系樹脂層は二軸延伸フィルムであることが好ましい。

用いられるポリビニルアルコールフィルムは公知のいかなる方法によつて成膜されたものでも良いが、好ましくは前述したように二軸延伸されたフィルムである。施される二軸延伸も公知の同時二軸延伸、一軸固定一軸延伸、逐次二軸延伸のどの方法によつても良いが、寸法安定化のためには分子がより高度にバランス良く配向、結晶化するために特に逐次二軸延伸法を採用することが望ましい。延伸条件としては75~180℃において縦方向に2倍以上、より好ましくは3倍以上、横方向に1.5倍以上、より好ましくは2倍以上延伸する。次に170~240℃において10~60秒間熱処理を施す。この際0.5~3.0%の熱収縮を施しても良い。

本発明のポリビニルアルコール系樹脂層を構成する樹脂としては、ポリ酢酸ビニルの完全または

つて極めて良好な接着強度が得られることが判明した。

接着剤層の主成分として用いられるポリオレフィン系樹脂としては、融点が高いものはポリビニルアルコールフィルムの熱分解が起こるため、ポリエチレンあるいはポリプロピレンが望ましい。ポリオレフィン系樹脂にグラフト変性される不飽和カルボン酸モノマーとしては、アクリル酸・メタクリル酸・マレイン酸・フマル酸・イタコン酸等の中より選ばれるが、無水マレイン酸を用いるのが最も好ましい。不飽和カルボン酸をポリオレフィン系樹脂にグラフト変性する方法としては、公知のいかなる方法を採用しても良い。例えばポリオレフィン・不飽和カルボン酸及び触媒として過酸化物のようなラジカル開始剤を同時に混合して溶融均一化する方法等が挙げられる。ポリオレフィン系樹脂層中の不飽和カルボン酸のグラフト量は、0.01重量%以下では十分な接着が得られず、また10重量%以上では一部架橋して成型性に劣るため、0.01~10重量%、より好ましくは

不完全ケン化物であるポリビニルアルコール、あるいは他の共重合成分、例えばエチレン・ステレン・塩化ビニル等を共重合したポリビニルアルコール系樹脂、またポリビニルアルコールと他のポリマーを混合した樹脂混合物などが挙げられるが共重合及び混合成分の含有率が増加するのに伴つてポリビニルアルコールの特徴である透湿度・保温性等が低下するため、実質的にポリビニルアルコールであることが好ましい。ポリビニルアルコール系樹脂層の厚みについては、薄いものであると十分な強度がないこと、また厚いものであると嵩高くなり取扱い性が悪くなることから5~50μmが好ましく、より好ましくは10~30μmである。

次に、引き裂き強度を補強するために、該フィルムに疎水性樹脂からなる補強材を接着する。この際に公知の液体タイプの接着剤を用いた場合、先に述べたような極めて重大な不都合が生じるが、本発明者等の研究によつて、不飽和カルボン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂を接着層として用いると該フィルムと加熱加圧接着することによ

0.05~5重量%である。また、必要により他の共重合成分や、他の重合体を含んでいても良い。不飽和カルボン酸グラフト変性ポリオレフィン層の厚みとしては、薄いものであると十分な接着が得られないこと、また厚いものであると嵩高くなり取扱い性が悪くなることから2~20μmが好ましく、より好ましくは5~15μmである。

このような不飽和カルボン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂は、ポリビニルアルコールフィルムとの接着性は良好であるものの、引き裂き強度は弱いものであるために、これのみでは補強材とはなり得ない。

ここにおいて、不飽和カルボン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂の一方に実質的に無変性のポリオレフィン系樹脂を配することによつて、ポリビニルアルコールフィルムと接着性が良好でありかつ引き裂き強度の高い補強材となしうる。用いられるポリオレフィン系樹脂とは、エチレン・プロピレン・1-ブテン・1-ヘキセン・4-メチル-1-ペンテン等の単独重合体、及びこれら

オレフィン同志の共重合体も含む。特に一体化される不飽和カルボン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂と同一のポリオレフィンからなるか、またはそれを主体とするポリオレフィン系樹脂が好ましい。また引き裂き強力を大きく損わない範囲内で、他の共重合成分や他の重合体を含んでいても良い。ポリオレフィン系樹脂層の厚みとしては、薄いものであると十分な引き裂き補強とならないこと、また厚いものであると嵩高くなり取扱い性が悪くなることから5~50 μ が好ましく、より好ましくは10~30 μ である。

補強材である無変性ポリオレフィン系樹脂層の取りうる態様としては、完全に連続したフィルムよりも適度な空隙を有するものが好ましい。空隙率としては、平面方向における全体面積に対する空隙面積で10~90%、より好ましくは20~75%である。この理由は、10%以下であると、農業用途に要求される重要な要因であり、かつポリビニルアルコールの特徴である透湿性を損うためであり、90%以上であると、ポリビニルアルコ

面に平行に、該無変性ポリオレフィン層を中間層とし、その両面を該変性ポリオレフィン層で被った断面形状)といえるように紡糸したテープヤーン、または芯に無変性ポリオレフィン系樹脂を鞘に不飽和カルボン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂を配した複合繊維等を平織りしたメッシュ状構造物であつても良い。

以上のようにして得られた補強材を、接着面である不飽和カルボン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂の融点以上の温度において、乾燥状態でポリビニルアルコールフィルムとラミネートすることによつて、シワを生じることなく、かつ寸法安定性及び高い引き裂き強力を有した、ポリビニルアルコール系積層体を得ることが可能となつた。

本発明の積層体を農業用被覆材として用いる場合のとりうる態様としては、ポリビニルアルコールを完全に連続フィルムのまま施設園芸用ハウス等の外張や内張カーテンとして用いる方法や、また所々穴の開いたものとして用いる方法等がある。またフィルムをスリットして縦糸または横糸とし

るフィルムにキズが生じた場合に破れが広がり、長期間の使用に堪えないものとなるためである。空隙の大きさについては、小さいものであると透明性が低下し外観が損われ、大きいものであるとやはりフィルムの破れが広がり長期間の使用に耐えないため0.01~100 μ が好ましく、より好ましくは0.25~25 μ である。

補強材は、不飽和カルボン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂と無変性ポリオレフィン系樹脂の二種二層共押し出しフィルム、あるいは無変性ポリオレフィン系樹脂の両側に不飽和カルボン酸グラフト変性ポリオレフィン系樹脂を配した二種三層共押し出しフィルムに、上記空隙率を満たすように穴を開けたものであつても良いし、これらフィルムをスリットしたスプリットヤーンを平織りしたメッシュ状構造物であつても良い。また断面形状が、二種二層の貼り合せ型(すなわち該変性ポリオレフィン層と該無変性ポリオレフィン層がテープ面に平行に貼り合わされている断面形状)あるいは二種三層の貼り合せ型(すなわちテープ

で製織してシート状としたものであつても良い。本発明の積層体においては、必要により更に樹脂層・不織布層・シート層等を積層しても良い。

本発明の積層体は前述したように農業用被覆材として良好なものであるが、農業用被覆材以外の用途、例えば透明性・透湿性等を生かし、衣料品や食料品等の包装用途分野にも用いることができる。一例を挙げれば、補強層を着色することにより、ポリビニルアルコール透明層と空隙を有する着色された補強層による模様を生かした包装材料として用いることができる。

本発明の実施態様及び効果を以下の実施例により、さらに詳しく説明するがこれらの実施例は単に例としてとりあげたものにすぎず、これらの実施例は本発明を何等限定するものではない。

実施例 1

重合度1700、ケン化度99.9%のポリビニルアルコールを45%水溶液としたものを、ダイスから押し出して成膜し、乾燥して250 μ の厚さの未延伸フィルムを得た。

この未延伸フィルムを80℃において縦方向に3.0倍、さらに横方向に3.0倍逐次二軸延伸し厚さ26μのフィルムを得た。このフィルムを定長のまま190℃において1分間熱処理し、さらに60℃の温水に10分間浸漬し、50℃の乾燥室において緊張をかけずに水分率が3.8%となるまで乾燥させた。

次に厚さ20μの高密度ポリエチレンの両側に厚さ10μの無水マレイン酸0.5重量%変性ポリエチレンを配した二重三層のフィルムを共押し出しし、5mm幅にスリットした。これを延伸して幅3mm、厚さ30μのテープ状ヤーンとし、9本/10cmに平織りしたものを150℃でプレスし、交差部分を接着したメッシュとした。空隙率は53%であつた。

こうして得られたポリビニルアルコールフィルムとメッシュ状構造物を165℃においてラミネートした。

実施例 2

実施例 1 に記載のポリビニルアルコール未延伸

フィルムを80℃において縦方向に3.0倍、さらに横方向に3.0倍逐次二軸延伸し、厚さ26μのフィルムを得た。このフィルムを定長のまま190℃において1分間熱処理し、さらに60℃の温水に10分間浸漬し、50℃の乾燥室において緊張をかけずに水分率が3.8%となるまで乾燥させた。

次に厚さ40μの高密度ポリエチレンを押し出してフィルムとし、5mm幅にスリットした。これを延伸して幅3mm、厚さ30μのテープ状ヤーンとし9本/10cmに平織りしたものを150℃でプレスし、交差部分を接着したメッシュとした。空隙率は53%であつた。

接着剤としてポリエステル系/イソシアネート二液型ポリウレタン系接着剤を100/5の割合で配合したものを、上記ポリビニルアルコールフィルムに乾燥基準で5g/㎡塗布し、メッシュ構造物と接着した後乾燥した。

比較例 2

実施例 1 に記載のポリビニルアルコール未延伸フィルムを80℃において縦方向に3.0倍さらに横方向に3.0倍逐次二軸延伸し、厚さ26μのフィルムを得た。このフィルムを定長のまま190℃において1分間熱処理し、さらに60℃の温水

フィルムを80℃において縦方向に3.5倍、さらに横方向に3.5倍逐次二軸延伸し、厚さ20μのフィルムを得た。このフィルムを定長のまま190℃において1分間熱処理し、さらに60℃の温水に10分間浸漬し、50℃の乾燥室において緊張をかけずに水分率が3.8%となるまで乾燥させた。

次に厚さ20μの高密度ポリエチレンと10μの無水マレイン酸0.5重量%変性ポリエチレンの二重二層のフィルムを共押し出しし、延伸して厚さ20μのフィルムとした。これに半径2.5cmの穴を200個/㎡あけた。空隙率は39%であつた。

こうして得られたポリビニルアルコールフィルムと有穴フィルムを、有穴フィルムの変性ポリエチレン層が中間層となるように165℃においてラミネートした。

比較例 1

実施例 1 に記載のポリビニルアルコール未延伸フィルムを80℃において縦方向に3.0倍、さらに横方向に3.0倍逐次二軸延伸し、厚さ26μのフィルムを得た。このフィルムを定長のまま190

℃において1分間熱処理し、さらに60℃の温水に10分間浸漬し、50℃の乾燥室において緊張をかけずに水分率が3.8%となるまで乾燥させた。

次に厚さ40μのポリエチレンを押し出してフィルムとし、5mm幅にスリットした。これを延伸して幅3mm、厚さ30μのテープ状ヤーンとし9本/10cmに平織りしたものを150℃でプレスし、交差部分を接着したメッシュとした。空隙率は53%であつた。

こうして得られたポリビニルアルコールフィルムとメッシュ状構造物を、165℃においてラミネートしたが、接着しなかつた。

比較例 3

実施例 1 に記載のポリビニルアルコール未延伸フィルムを80℃において縦方向に3.0倍、さらに横方向に3.0倍逐次二軸延伸し、厚さ26μのフィルムを得た。このフィルムを定長のまま190℃において1分間熱処理し、さらに60℃の温水に10分間浸漬し、50℃の乾燥室において緊張をかけずに水分率が3.8%となるまで乾燥させた。

次に厚さ40μの無水マレイン酸0.5重量%変

性ポリエチレンを押し出ししてフィルムとし、5mm幅にスリットした。これを延伸して幅3mm、厚さ30μmのテープ状ヤーンとし9本/10cmに平織りしたものを150℃でプレスし、交差部分を接合したメツシュとした。空隙率は53%であつた。

こうして得られたポリビニルアルコールフィルムとメツシュ状構造物を165℃においてラミネートした。

参考例 1

実施例 1 に記載のポリビニルアルコール未延伸フィルムをそのまま用いた。

参考例 2

実施例 1 に記載のポリビニルアルコール未延伸フィルムを80℃において縦方向に3.0倍、さらに横方向に3.0倍逐次二軸延伸し、厚さ26μmのフィルムを得た。このフィルムを定長のまま190℃において1分間熱処理し、さらに60℃の温水に10分間浸漬し、50℃の乾燥室において緊張をかけずに水分率が3.8%となるまで乾燥させた。

以上7種類のサンプルについて、透光率・透湿度・寸法安定性・引き裂き強力を測定した。測定法は下記の通りである。

透光率：分光光度計を用いて600nmにおける可視光の透過率を求めた。

透湿度：JIS Z-0208に記載の方法に従い、40℃90%RHにおける吸湿剤の重量増加を求めた。

寸法安定性：20℃・65%RHで24時間調湿した後、湿潤状態として25℃の恒温水中に8時間、乾燥状態として35℃・37%RHの乾燥機中に13時間置き、原長からの収縮率を測定した。

引き裂き強力：JIS L-1096に記載のシングルタング法に従った。

それぞれについての結果を表1に示す。表1の結果より、本発明品が従来品と比較して著しく優れていることが明らかである。このように本発明によりポリビニルアルコールの特徴である透明性・保湿度・耐久性・非帯電性・環境安全性を生かし、かつ寸法安定性と引き裂き強力に優れた農業用被覆材が提供可能となつた。

表1 各種フィルムの性質

	第一層	第二層	第三層	空隙率(%)	透光率(%)	透湿度(g/m ² 24h)	乾湿寸法変化(%)	引裂強力(N)	外観	総合評価
実施例1	ポリビニルアルコール	変性ポリエチレン	ポリエチレン	53	91	260	2	126	良好	○
実施例2	ポリビニルアルコール	変性ポリエチレン	ポリエチレン	39	91	243	2	117	良好	○
比較例1	ポリビニルアルコール	ポリウレタン	ポリエチレン	53	80	160	2	115	シワが多い	×
比較例2	ポリビニルアルコール	ポリエチレン	—	接合せず	—	—	—	—	—	×
比較例3	ポリビニルアルコール	変性ポリエチレン	—	53	91	243	2	18	良好	×
参考例1	ポリビニルアルコール	—	—	—	91	2101	23	380	良好	×
参考例2	ポリビニルアルコール	—	—	—	92	285	3	7	良好	×

以下余白